

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-319457

(P2000-319457A)

(43) 公開日 平成12年11月21日 (2000. 11. 21)

(51) IntCl <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 0 8 L 23/00		C 0 8 L 23/00	4 D 0 0 3
C 0 2 F 3/10		C 0 2 F 3/10	Z 4 F 0 7 4
C 0 8 J 9/00	C E S	C 0 8 J 9/00	C E S 4 J 0 0 2
9/36	C E S	9/36	C E S

// (C 0 8 L 23/00

審査請求 未請求 請求項の数 4 書面 (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-171447

(22) 出願日 平成11年 5 月13日 (1999. 5. 13)

(71) 出願人 000177380

三和化工株式会社

京都府京都市南区上鳥羽仏現寺町56番地

(72) 発明者 小原 長二

京都市南区上鳥羽山の本町28番地 三和化工株式会社技術開発部内

(72) 発明者 米沢 忠弘

京都市南区上鳥羽山の本町28番地 三和化工株式会社技術開発部内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 澱粉入り架橋ポリオレフィン連続気泡体及びその製造方法

## (57) 【要約】

【目的】 バクテリアの培地として好適で、且つ通水性に優れる澱粉入り架橋ポリオレフィン連続気泡体及びその製造方法を提供する。

【構成】 ポリオレフィンに発泡剤及び架橋剤を添加した発泡性架橋性組成物を気密でない金型中で加熱発泡させて気泡体を生成させ、次いで機械的変形を加えて気泡を連通化させる連続気泡体の製造方法において、ポリオレフィンに澱粉を添加、混練りし、発泡させることを特徴とする澱粉入り架橋ポリオレフィン連続気泡体の製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 気泡の膜及び／又は骨格に澱粉粒子を含有することを特徴とする澱粉入り架橋ポリオレフィン連続気泡体。

【請求項2】 ポリオレフィン100重量部に対し、澱粉10～100重量部を含有する請求項1記載の架橋ポリオレフィン連続気泡体。

【請求項3】 ポリオレフィンに発泡剤及び架橋剤を添加した発泡性架橋性組成物を気密でない金型中で加熱発泡させて気泡体を生成させ、次いで機械的変形を加えて気泡を連通化させる連続気泡体の製造方法において、ポリオレフィンに澱粉を添加、混練りして発泡させることを特徴とする澱粉入り架橋ポリオレフィン連続気泡体の製造方法。

【請求項4】 ポリオレフィン100重量部中に澱粉10～100重量部を添加することを特徴とする請求項1記載の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、澱粉入り架橋ポリオレフィン連続気泡体及びその製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】架橋ポリオレフィン連続気泡体は、耐候性、断熱性、吸音性等に優れているので、エアコン内の断熱材、自動車のドアミラー内の吸音材、浄化槽内のバクテリアの担体、塗布材等の各種用途に広く利用されている。架橋ポリオレフィン連続気泡体の製造方法としては、

(1) 密閉金型中で発泡性架橋性組成物中の発泡剤と架橋剤を部分的に分解させ、常圧下で残存する発泡剤と架橋剤を分解させて独立気泡体を得、次いで得られた独立気泡体を圧縮して独立気泡を破壊する方法が提案されていた(特公昭59-23545号及び特開昭56-146732号公報参照)。

(2) 本出願人は、発泡性架橋性組成物を所望の形状に加熱整形した後、常圧下にて加熱して架橋剤及び発泡剤を同時進行的に分解させて気泡体を生成させ、次いで機械的変形を加えて気泡を連通化させる方法を開発している(特公昭62-19294号公報、特公平1-44499号公報)。

(3) 無架橋のポリオレフィン系樹脂連続気泡体の製造方法としては、ポリオレフィン系樹脂に、エチレン-メタクリル酸共重合体及び核形成剤、収縮防止剤等からなるポリオレフィン系樹脂組成物を加熱して軟化、または溶融発泡させた後、揮発性発泡剤を供給混合して得られる組成物を低圧域に開放する方法(特開平10-279724号公報参照)が提案されている。

しかしながら、上記(2)及び(3)の方法により得られる連続気泡体は、連続気泡率が低く、上記(1)の方

法によれば、連続気泡率100%又は100%に近い連続気泡体が得られるが、気泡体内部の通水性に劣ると共に、バクテリアを増殖させる培地としての効果が十分とは言えなかった。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、前記従来技術の欠点を解消し、バクテリア増殖の培地として好適で、通水性に優れた架橋ポリオレフィン連続気泡体及びその製造方法を提供することにある。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するため、本発明の澱粉入り架橋ポリオレフィン連続気泡体は、気泡の膜及び／又は骨格に澱粉粒子を含有することを特徴とする。本発明の澱粉入り架橋ポリオレフィン連続気泡体において、ポリオレフィン100重量部に対し、澱粉10～100重量部を含有することが好ましい。本発明の澱粉入り架橋ポリオレフィン連続気泡体の製造方法は、ポリオレフィンに発泡剤及び架橋剤を添加した発泡性架橋性組成物を気密でない金型中で加熱発泡させて気泡体を生成させ、次いで機械的変形を加えて気泡を連通化させる連続気泡体の製造方法において、ポリオレフィンに澱粉を添加、混練りして発泡させることを特徴とするものである。本発明の製造方法において、ポリオレフィン100重量部中に澱粉10～100重量部を添加することが好ましい。

## 【0005】

【発明の実施の形態】本発明は、澱粉のバクテリア菌増殖効果に着目し、架橋ポリオレフィン連続気泡体の製造工程において、ポリオレフィンに澱粉を添加し、澱粉を気泡の膜及び／又は骨格に含有させることにより、培地としてバクテリアの増殖作用を促進すると共に、水中での使用時に澱粉の消失による気泡膜の連通化を促進するものである。

【0006】以下、本発明に係る連続気泡体の製造方法についてその好適な態様を具体的に説明する。まず、ポリオレフィン100重量部に澱粉を好ましくは10重量部～100重量部、特に好ましくは20重量部～50重量部、発泡剤、架橋剤、及び必要に応じて発泡助剤、充填剤、顔料等を添加し、これを加熱したミキシングロール、加圧式ニーダー、押出機等によって練和する。上記において澱粉が10重量部未満の場合、バクテリアの増殖作用が不足すると共に、気泡の連通化効果が不足し、100重量部を超えると満足な気泡体が形成できない。本発明でいうポリオレフィンとは、例えば通常市販の高、中、低圧法により製造されたポリエチレン、ポリ-1,2-ブタジエン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレンと含有量45%までのメチルー、エチルー、プロピルー、ブチルーの各アクリレートもしくはメタクリレートとの共重合体、またはこれらをそれぞれ塩

素化したもの（塩素含有率60重量%まで）、あるいは、これらの2種以上の混合物またはこれらとアタクチックもしくはアイソタクチック構造を有するポリプロピレンとの混合物などである。

【0007】本発明でいう澱粉とは、種々のものが使用でき、たとえば、トウモロコシ澱粉、馬鈴薯デンプン、甘藷デンプン、小麦デンプン、キッサバデンプン、サゴデンプン、タビオデンプン、モロコシデンプン、コメデンプン、マメデンプン、クズデンプン、ワラビデンプン、ハスデンプン、ヒシデンプン等；物理的変性デンプン（ $\alpha$ -デンプン、分別アミロース、湿熱処理デンプン等）；酵素変性デンプン（加水分解デキストリン、酵素分解デキストリン、アミロース等）；化学分解変性デンプン（酸処理デンプン、次亜塩素酸化デンプン、ジアルデヒドデンプン等）；化学変性デンプン誘導体（エステル化デンプン、エーテル化デンプン、カチオン化デンプン、架橋デンプン等）等が例示できる。本発明でいう架橋剤とは、ポリエチレン系樹脂中において少なくともポリエチレン系樹脂の流動開始温度以上の分解温度を有するものであって、加熱により分解され、遊離ラジカルを発生してその分子間もしくは分子内に架橋結合を生じせしめるラジカル発生剤であるところの有機過氧化物、例えばジクミルパーオキシド、1, 1-ジターシャリーブチルパーオキシ-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジターシャリーブチルパーオキシヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジターシャリーブチルパーオキシヘキシン、 $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジターシャリーブチルパーオキシイソプロピルベンゼン、ターシャリーブチルパーオキシケトン、ターシャリーブチルパーオキシベンゾエートなどがあるが、その時に使用される樹脂によって最適な有機過氧化物を選ばなければならない。

【0008】本発明で使用し得る発泡剤は、ポリエチレン系樹脂の熔融温度以上の分解温度を有する化学発泡剤であり、例えばアゾ系化合物のアゾジカルボンアミド、バリウムアゾジカルボキシレート等；ニトロソ系化合物のジニトロソペンタメチレンテトラミン、トリニトロトリメチルトリアミン等；ヒドラジッド系化合物のp, p'-オキシビスベンゼンスルホニルヒドラジッド等；スルホニルセミカルバジッド系化合物のp, p'-オキシビスベンゼンスルホニルセミカルバジッド、トルエンスルホニルセミカルバジッド等、がある。

【0009】本発明においては、発泡助剤を発泡剤の種類に応じて添加することができる。発泡助剤としては尿素を主成分とした化合物、酸化亜鉛、酸化鉛等の金属酸化物、サリチル酸、ステアリン酸等を主成分とする化合物、即ち高級脂肪酸あるいは高級脂肪酸の金属化合物などがある。本発明においては、使用する組成物の物性の改良あるいは価格の低下を目的として、架橋結合に著しい悪影響を与えない配合剤（充填剤）、例えば酸化亜

鉛、酸化チタン、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化ケイ素等の金属酸化物、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム等の炭酸塩、あるいはパルプ等の繊維物質、または各種染料、顔料並びに蛍光物質、その他常用のゴム配合剤等を必要に応じて添加することができる。

【0010】上記のように練和して得られた発泡性架橋性組成物を金型に仕込み、プレスにて加圧下で樹脂及び架橋剤の種類に応じて115～155℃、好ましくは120～140℃において加熱整形する。この加熱整形工程において、発泡性架橋性組成物を好ましくはゲル分率ゼロの状態に維持して整形することが、連続気泡率100%又は100%に近い連続気泡体を得る条件である。なお、この加熱整形工程において、非常に微量の発泡剤が初期分解を生じ、整形品を金型から取り出した場合に2倍程度まで膨張しうるが、これは発泡という概念からは程遠く、本発明にとって何ら差し支えない。

【0011】上記のようにして整形された発泡性架橋性組成物は、次いで、常圧下にて加熱することによって、架橋剤及び発泡剤の分解を同時進行的に行なわしめられる。この発泡・架橋工程は、例えば整形されたポリオレフィン組成物を所望の断面形状、寸法を有する気密でない、即ち密閉されていない金型中に入れ、該金型の金属板を外部から加熱することによって上記組成物を間接的に加熱せしめる。間接的に加熱せしめる方法としては、例えば金属板外表面にヒーターを密着させて加熱するか、あるいは金属板に熱媒の流路を設け、ジャケット方式で蒸気、加熱オイル等によって加熱する方法がある。あるいは、整形されたポリオレフィン組成物を気密でない開閉式の金型に入れ、ローゼ合金、ウッド合金等を用いるメタルバスやオイルバス中、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、亜硝酸カリウム等の1種又は2種以上の溶融塩を用いる塩浴中、もしくは窒素気流中で、あるいは伸張（ないし拡張）可能な鉄板等により覆われた状態で直接加熱せしめる。所定時間加熱した後、冷却して気泡体を得る。加熱温度は、使用する樹脂の種類に応じて140～210℃、好ましくは160～190℃の範囲に設定する。加熱時間は、好ましくは30～200分、さらに好ましくは50～180分である。このようにして、機械的変形を与えることによって容易に破壊しうる気泡膜を有し、かつ従来の気泡体と同程度の架橋度（ゲル分率95%程度まで）を有する気泡体を得られる。

【0012】以上のようにして得られた気泡体（いわゆる独立気泡体）は、次いで例えば等速二本ロール等により圧縮変形を加えることによって気泡膜は破壊され、気泡が連通化されて連続気泡体を得られる。等速二本ロールの表面に無数の小さい針を設けるか、又は等速二本ロールの前及び／又は後に無数の小さい針を設けたロールを配置して、該気泡体の表面に無数の小孔を開けることによって、気泡の連通化を促進させることができる。この方法によって得られる連続気泡体は、ASTM-D2

856に準拠した空気比較式比重計1000型（東京サイエンス（株）製）を用いて測定した連続気泡率が100%又は100%に近いものである。本発明の方法によって得られる連続気泡体は、電子線を照射して連続気泡体表面の架橋度を高くし、耐熱性を5～10℃向上させることができる。電子線照射の条件は、例えば、室温で変圧器整流型電子線加速器により、800KeV、6mA、 $2.1 \times 10^6$  rad/秒の電子線を10Mrad照射する。

#### 【0013】

【実施例】以下、実施例を示して本発明を更に具体的に説明するが、本発明は下記実施例により何等限定されるものではない。

#### 実施例1

エチレン酢酸ビニル共重合体（商品名「ノバテックEVALV540」、酢酸ビニル含有量20%、MFR 2.5g/10分、密度0.942g/cm<sup>3</sup>、日本ポリケム株式会社製）100重量部、アゾジカルボンアミド10重量部、小麦粉30重量部、ステアリン酸亜鉛0.03重量部、尿素系発泡助剤0.01重量部、活性亜鉛華0.03重量部、ジクミルパーオキサイド1.0重量部からなる組成物を85℃のミキシングロールにて練和し、130℃に加熱されたプレス内の金型（400x200x40mm）に上記練和物を充填し、80分間加圧下で加熱し、発泡性架橋性シートを整形した。該発泡性架橋性シートはゲル分率0であった。次いで、得られた発泡性架橋性シートを既に170℃に加熱されている気密でない開閉式の金型（1000x500x100mm）に入れ、ジャケット方式により170℃の蒸気で180分間加熱し、冷却後取り出し、発泡体を得た。得られた発泡体をロール間隔20mmに設定した等速二本ロールの間を5回通化させて気泡膜を破壊させ、気泡の連通化を行なった。得られた連続気泡体は、見掛け密度0.05g/cm<sup>3</sup>、連続気泡率100%、気泡径約1mmであった。得られた連続気泡体は、通水性に優れ、10mm程度の矩形に裁断し、浄化槽内のバクテリアの担体として使用した結果、培地としてバクテリア菌を増殖させる効果が顕著であった。

#### 【0014】比較例1

(4)

特開2000-319457

実施例1において、澱粉を添加しない以外は、実施例1と同じ配合及び同じ条件で、連続気泡体を得た。得られた連続気泡体は、見掛け密度0.05g/cm<sup>3</sup>、連続気泡率100%であったが、通水性に劣り、バクテリアの増殖作用が不十分であった。

#### 実施例2

実施例1において、澱粉を20重量部に変えた以外は、実施例1と同じ配合及び同じ条件で連続気泡体を得た。得られた連続気泡体は、見掛け密度0.05g/cm<sup>3</sup>、連続気泡率100%で通水性に優れ、実施例1と同様、バクテリア菌を増殖させる培地として好適であった。

#### 実施例3

実施例1において、澱粉を50重量部に変えた以外は、実施例1と同じ配合及び同じ条件で連続気泡体を得た。得られた連続気泡体は、見掛け密度0.05g/cm<sup>3</sup>、連続気泡率100%で通水性に優れ、実施例1と同様、バクテリア菌を増殖させる培地として好適であった。

#### 比較例2

実施例1において、澱粉を120部に変えた以外は、実施例1と同じ配合及び同じ条件で発泡させた結果、収縮し、満足な気泡体を得ることができなかった。

#### 実施例4

実施例1において、小麦粉30重量部を馬鈴薯澱粉30重量部に変えた以外は、実施例1と同じ配合及び発泡条件で連続気泡体を得た。得られた連続気泡体は、見掛け密度0.05g/cm<sup>3</sup>、連続気泡率100%で通水性に優れ、実施例1と同様、バクテリア菌を増殖させる培地として好適であった。

#### 実施例5

実施例1において、小麦粉30重量部を甘藷澱粉30重量部に変えた以外は、実施例1と同じ配合及び発泡条件で連続気泡体を得た。得られた連続気泡体は、見掛け密度0.05g/cm<sup>3</sup>、連続気泡率100%で通水性に優れ、実施例1と同様、バクテリア菌を増殖させる培地として好適であった。

#### 【0015】

#### 【表1】

	実施例					比較例	
	1	2	3	4	5	1	2
配合							
EVA	100phr	100phr	100phr	100phr	100phr	100phr	100phr
ADCA	10	10	10	10	10	10	10
小麦粉	30	20	50			0	120
馬鈴薯澱粉				30			
甘藷澱粉					30		
ZnSt	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
尿素系助剤	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
活性亜鉛華	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
DCP	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
プレス条件	40t x 200 x 400mm 130 ℃ 80 分						
金型サイズ							
加熱温度							
加熱時間							
発泡条件	170 ℃ 180 分						
加熱温度							
加熱時間							
連続気泡率	100 %						
備考	バクテリアの培地として好適且つ通水性に優れていた					通水性に劣る	満足な気泡体が得られず

【0016】

\* 粒子を混合させることにより、培地としてバクテリア菌

【発明の効果】 上述の様に、本発明によれば、架橋ポリ 30  
オレフィン連続気泡体の製造工程において、基材に澱粉  
を練り込み、発泡させ、気泡膜及び／又は骨格に澱粉の\*

を増殖させると共に通水性に優れ、例えば、浄化槽の担  
体として使用する場合、浄化作用を促進し、バクテリア  
の担体として好適である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

C08L 3:00)

識別記号

FI

テマコード(参考)

F ターム(参考) 4D003 EA14 EA19 EA21 EA30 EA38  
FA02  
4F074 AA03 AA10 AA16 AA17 AA18  
AA19 AA20 AA22 AA23 AA25  
BA13 BA15 BA16 BA17 BA18  
BA19 BB02 CA30 CC06Y  
CC32X CC32Y CC34X CC42  
CD01 CD11 DA13 DA32 DA57  
DA59  
4J002 ABO4X AC04W BB03W BB05W  
BB06W BB07W BB15W BB24W  
EKO36 EKO66 EN047 EQ017  
EQ027 ES007 EV267 EV287  
FA09W FD146 FD327 GT00